

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-227362

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 M 4/88
8/02
8/12

識別記号

庁内整理番号

T-7623-5H

E-7623-5H

7623-5H

⑭ 公開 平成1年(1989)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質燃料電池の製造方法

⑯ 特 願 昭63-50909

⑰ 出 願 昭63(1988)3月4日

⑱ 発 明 者 坂 井 廣 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

⑲ 発 明 者 伊 里 昭 寛 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

⑳ 発 明 者 石 橋 勝 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質燃料電池の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 固体電解質膜、及びこの固体電解質膜に夫々接して設けられた燃料電極膜、酸素電極膜を具備する固体電解質燃料電池を製造する方法において、前記燃料電極膜又は酸素電極膜の施工に際し、同一膜内で膜厚方向に粒子径あるいは粒子混合割合を変え、前記燃料電極及び酸素電極のうち前記固体電解質膜に接する部分のみに細粒が存在し、その他の部分には粗粒が存在するようにスラリー法又は溶射法により形成することを特徴とする固体電解質燃料電池の製造方法。

(2) 前記固体電解質膜に接する燃料電極膜、酸素電極膜に電解質材料を混入することを特徴とする請求項1記載の固体電解質燃料電池の製造方法。

(3) 固体電解質膜、及びこの固体電解質膜に夫々接して設けられた燃料電極膜、酸素電極膜を具備する固体電解質燃料電池を製造する方法におい

て、前記固体電解質膜の施工に際し、同一膜内で膜厚方向に粒子径を変え、緻密膜を形成した後、前記固体電解質膜の表面に粗い粒子を溶射若しくは表面処理により固体電解質膜を形成することを特徴とする固体電解質燃料電池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は固体電解質燃料電池の製造方法に関し、電流を流すことにより水電解、CO₂電解等の電解セルにも使用可能なものである。

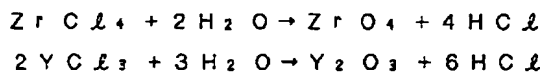
〔従来の技術と課題〕

周知の如く、固体電解質燃料電池（以下、S O F Cと呼ぶ）はイットリア安定化ジルコニア（以下、Y S Zと呼ぶ）などを電解質とし、その両側に電極を設け、約1000℃に加熱した状態で燃料及び酸化剤（通常は空気）を供給すると、電気化学反応により直接発電するもので、高効率、無公害等の特徴を有し、次世代の発電方式として期待されている。

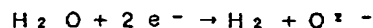
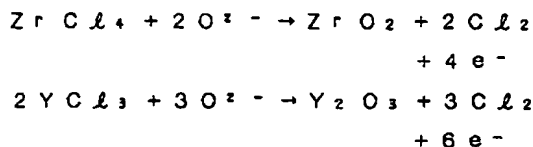
従来、電池構造としては、円筒型S O F C及び

平板型S O F Cが考えられている。前者の代表例としては第6図(A)、(B)、(C)に示す特開昭54-73246号(以下、従来例1と呼ぶ)及び第7図、第8図に示す特開昭57-130381号(以下、従来例2と呼ぶ)があり、これらの電池は全て同じ基本構造を有する。なお、第8図では、次の反応が生じる。

第1段CVD



第2段CVD



ここで、これらの電池の構造は第9図(A)に示す通りであり、動作原理は同図(B)に示す通りである。以下に、同図の電池の発電原理について説明する。

ところで、上記電池において、前記固体電解質膜1、酸素電極2及び燃料電極3には、次の事項が必要とされる。

1) 固体電解質膜:

酸素イオン(O^{2-})の移動速度が遅い(導電率が低い)ので、移動の際の抵抗を少なくするため、薄膜化する必要がある。また、空気又は水素がガス状態で透過すると、燃料電池として成り立たなくなるので、緻密性が重要となる。

(2) 酸素電極:

高温での電子の移動性、即ち電子導電性が良いことが必要である。また、酸素ガスが移動し易いようにポーラス性(通気性)が必要となる。

3) 燃料電極: 酸素電極とほぼ同様である。

上記の要求特性を満たすため、従来例では次のような施工方法が用いられている。

(1) その1(前者):

基本的には溶射法を用いている。但し、緻密性が必要な固体電解質膜はプラズマ溶射(APS)、ポーラス性が必要な電極はアセチレン溶射(TS)

第9図において、1は固体電解質膜であり、両側に酸素電極2、燃料電極3が夫々設けられている。ここで、約1000℃に保持した状態で酸素電極2側に空気4を供給すると、その中の酸素分子(O_2)が酸素電極2中を拡散により移動し、固体電解質膜1/酸素電極2/酸素電極2中の気孔5が接する三相共存点6で、電子(e)を2個受取り、酸素イオン(O^{2-})となる。

一方、燃料電極3側へ燃料(水素) H_2 を供給すると、水素分子は燃料電極3中を拡散により移動する。そして、固体電解質膜1/燃料電極2/燃料電極中の気孔7が接する三相共存点8で固体電解質膜1中を移動して来た酸素イオン(O^{2-})と、前記水素分子は反応して水(H_2O)を生成し、その時2個の電子を放出する。

以上の反応により、酸素電極2では電子が不足し、燃料電極3では電子が過剰になっている。そこで、電池9の外部にリード線10を取付けると、電子は燃料電極3から酸素電極2へと流れ、負荷11に対し仕事を行う。

と使い分けている。

(2) その2(後者):

酸素電極はスラリー法、固体電解質膜はCVD及びそれらを改良したEVD法、燃料電極にはスラリー+EVD(Electrochemical Vapor Deposition)法を用いている。

なお、EVD法は、米国ウェスティングハウス社が上記(2)のS O F Cを作る為に開発したコーティング方法で、酸素分圧の非常に低い条件下で電気化学反応を進めることにより、CVD法により更に緻密な膜が生成できる。しかし、その成膜速度は非常に遅い。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、従来技術によれば、以下に述べる問題点を有する。

1) 前者の場合:

溶射法では別途準備した粒径数十 μm の溶射材料をプラズマ又はアセチレン炎で加熱し、高速に加速して基材に衝突させ、溶射材料を基材に埋込むことによりコーティング膜を付着させる。し

かしながら、本SOFCの場合、①基材、溶射材料等構成材料は全てセラミックスである。②電極材料はポーラス性を必要とするため、アセチレン溶射法という付着力の弱い方法を使用している。このため、燃料電極3/固体電解質膜1/酸素電極2の接合状態は第6図(C)のように良くない。したがって、

(イ) 電極と固体電解質膜が実際に接している面積が小さい。しかも、溶射材料(原料粉)粒径が数十 μ mもあるため、燃料電池反応に不可欠な、固体電解質膜/電極材料/電極材料中の気孔が接する電気化学反応面積即ち三相共存面積が極端に少なくなる。このため、三相共存面積が少ない為、燃料電池としての性能は悪くなる。

(ロ) 固体電解質膜と電極が実際に接している接合面積が小さい為、接合強度が弱く、製作及び運転時にコーティング膜の剥離が生じやすくなる。

(2) 後者の場合:

後者の場合、CVD及びEVD法という原子レベルでの反応を用いてコーティングしており、原

理的には理想的な施工方法である。しかしながら、CVD及びEVD法は1100~1400℃等の高温でコーティングすること及びEVD法は低酸素分圧下での固体電解質膜中を移動する酸素イオンを用いた反応で成膜速度が非常に遅い。従って、

(イ) SOFCは約1000℃で運転する為、EVD処理を行う必要上それ以上の温度で長時間保持するため、電極材料の変質、焼結により通気性の低下、電極/固体電解質膜間の相互反応等が生じ、SOFCとしての性能が低下する。

(ロ) EVD法は成膜速度が非常に遅いため、その分製造コストが高くなる。

(ハ) EVD法はコーティング面の表裏の雰囲気(特に酸素分圧)抑制が重要で、上記(2)のような円筒型の電池に対しては適しているが、その他の形状の電池には不向きである。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、固体電解質膜/電極界面/電極材料中の気孔の三相共存面積を増大させることにより固体電解質膜電極の界面低抗を小さくし、もって最適なコーティ

ング膜を得て発電性能を高めるとともに、コーティング施工時間を短縮し得る固体電解質燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明では、下記に述べる種々の手段を1つ又は2つ以上組合わせることにより、上記課題点の解消を図った。

手段1: 酸素(又は燃料)電極膜の施工に於いて、固体電解質膜に接する側は非常に細かい粒子、その後粗い粒子と、同一膜内に於いて粒子径を変える。

手段2: 酸素(又は燃料)電極膜の施工に於いて、固体電解質膜に接する数 μ m~数十 μ m厚さをAPS、VPS、PVD、CVD、EVDメッキ等の緻密な膜が得られる施工法を用い、その後はアセチレン溶射、スラリー法等のポーラスな膜が得られる施工法を用いる(同一材料で2種類以上の施工法を組合わせる)。

手段3: 酸素(燃料)電極膜の施工に於いて、固体電解質膜に接する側は電解質材料である例え

ばYSZと電極材料を混合してコーティングし、その後YSZの割合を下げる(同一膜内で組成を変える)。

手段4: 上記3に於いて、電極材料で電解質材料をコーティング又は電解質材料で電極材料粉末をコーティングした材料を使用してYSZの割合を変化させる。

手段5: 固体電解質膜の施工に於いて、まずVPS、EVD、ドクターブレード、プレス/焼成等の緻密な膜が得られる施工方法で固体電解質膜を製作し、次にAPSなどの方法で固体電解質膜表面に粗い粒子を付着させ表面を粗面化する。

手段6: 上記5に於いて、固体電解質膜表面をフッ酸等による腐食により表面を粗面化する。

手段7: 上記5に於いて、研削、ブラスト処理等の機械的な方法により粗面化する。

[作用]

本発明によれば、「手段」の項目で述べた各手段を採用することにより、以下に述べる作用を有する。

①手段1及び2：酸素（又は燃料）電極膜の中で固体電解質膜に接する部分のみ細粒を用いたり、緻密な施工方法を採用し固体電解質膜と密着させることにより、燃料電極膜と電解質膜の界面では $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ の反応が起り、かつ酸素電極膜と電解質膜の界面では $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ の反応が起り、固体電解質膜／電極材料／電極材料中の気孔の三相共存面積が増加する（なお、この方法で施工する緻密膜の膜厚が増大するとガスの供給及び排出が出来にくくなるので、各施工方法に応じた膜厚を選定する必要がある。通常は膜厚数 μm ～数十 μm である）。

次に、ポーラス状の電極膜を所定の厚さコーティングするが、このように必要な部分のみ緻密、その他はポーラスとすることにより通気性を確保する。また、EVD法等の成膜速度が遅い緻密膜は薄く、成膜速度の早いポーラス膜は厚いので、トータルの施工時間を短くすることができる。

手段3及び4：電極材料と固体電解質膜を混合し、しかも組成比を同一膜内で変化させることに

より、次の作用が生じる。

①固体電解質膜／電極材料／電極材料中の空孔の三相共存面積が増大する。特に、コーティングに適切な熱処理を行うと、混合コーティング層中の電解質同志、電極材料同志が樹枝状に結合し、三相共存面積は飛躍的に向上する。従って、固体電解質膜－電極間の界面低抗は小さくなる。

②電極材料－固体電解質材料間の熱膨張率の差を緩和し、発生する応力を小さくする。

③電極の外側は固体電解質膜の混合割合が低いので、固体電解質の混合による電極の電子導電性の低下を少なくできる。

④電解質、電極材料と異なる材料を混合している為、焼結（シンタリング）を防止できる。

手段5、6及び7：固体電解質膜の表面を粗面化することにより次の作用が生じる。

①固体電解質膜－電極膜間の面積が増加し、三相共存面積も増加する。従って、固体電解質膜－電極膜間の界面低抗は小さくなる。

②溶射方法では溶射された粉末の熱及び運動エ

ネルギーにより、基材にめり込んで付着する（アンカー効果）。その付着力は基材の表面状態にも影響され、基材が電解質（YSZ）と高硬度、高融点のセラミック材料であるため、電解質膜が平滑な場合は、溶射材料は付着しにくくなる。逆に表面を粗くすると、付着力は向上し、膜はより安定となる。

[実施例1]

第1図（A）、（B）は、実施例1に係る固体電解質燃料電池（SOFC）の要部の断面図であり、同図（B）は同図（A）の部分拡大図である。

本実施例1では、まず燃料電極膜21及び酸素電極膜22の中で、固体電解質膜23に接する部分のみ細粒24からなる緻密層25、26を後記する第1表のプラズマ溶射法（VPS法）等により厚さ1～20 μm 形成した。次に、これら緻密層25上に、粗粒27からなるポーラス層28、29を後記する第1表のアセチレン溶射法により厚さ約50～1000 μm コーティングした。なお、図中の30は、粗粒27間の空隙（気孔）である。

上記実施例によれば、固体電解質膜23／燃料電極21／燃料電極21中の気孔30の三相共存面積が多くなり、界面低抗も小さくなって、SOFCとしての特性が向上する（酸素電極についても同様）。また、固体電解質膜23と接する燃料電極21、21、酸素電極膜22に夫々緻密層25、26を形成するため、通気性に優れ、過電圧は小さくなる。

[実施例2]

第2図（A）、（B）は、実施例2に係る固体電解質燃料電池（SOFC）の要部の断面図であり、同図（B）は同図（A）の部分拡大図である。

本実施例2では、まず固体電解質膜（材質YSZ）23上に、燃料電極膜（材質NiO）21の粉末31と固体電解質の粉末（細粒）32を混合したものをコーティングした。この状態でも、三相共存面積の増大と熱膨張率の差を緩和する効果を有する。次に、Air雰囲気1100～1500℃に加熱し、前記固体電解質膜23の粗粒32同志を樹枝状組織に焼成した後、還元雰囲気

気900~1200℃で燃料電極膜の粉末31を還元し、Niとした。その結果、コーティングした時点からあった気孔に加え、NiOがNiに還元される過程での体積収縮による気孔もプラスされる。また、Ni同志も固体電解質膜23の樹枝状組織となる。従って、固体電解質膜23/燃料電極21/燃料電極中の気孔30の三相共存面積が飛躍的に増大する(酸素電極膜についても同様)。また、電極材料同志も樹枝状ではあるが連続しているため、熱処理する前の状態に比べ導電性は向上し、SOFCとしての特性は向上する。

[実施例3]

第3図(A)、(B)は、実施例3に係る固体電解質燃料電池(SOFC)の要部の断面図であり、同図(B)は同図(A)の部分拡大図である。

本実施例では、固体電解質膜23の表面をフッ酸で処理した。この結果、固体電解質膜23の表面に凹凸が生じ、燃料電極膜21、酸素電極膜22をコーティングした場合、固体電解質膜23/燃料電極膜21/燃料電極膜21中の気孔30の

三相共存面積が増加する(酸素電極膜も同様)。また、固体電解質膜23の表面に凹凸が生じたため、燃料電極膜21、酸素電極膜22をコーティングした時の付着力がアンカー効果により増え、電極膜の強度的安定性が増える。なお、固体電解質膜23をフッ酸で表面エッチングする前及び後のSEM写真を観察したところ、フッ酸処理による効果が確認できた。

[実施例4]

本実施例を第4図及び第5図を参照して説明する。

(1)従来例による試作

まず、YSZをプレス、焼成して作製した板を研磨し、厚さ500μmの固体電解質膜41を得た。次に、その上にニッケルオキシド(NiO)からなる燃料電極膜42、ランタン・コバルト・オキシド(LaCoO₃)からなる酸素電極膜43を夫々厚さ100μm、後記するアセチレン溶射法でコーティングした。なお、図中の44は、直径L(φ23)のサンプルである。こうして得

られたサンプル44の発電性能は第5図の曲線(イ)に示す通りである。開路電圧は約1.14Vとほぼ理論値が得られたが、最大で約0.1A/cm²の電流密度しか得られなかった。これは、固体電解質膜/電極界面近傍の状態が不良の為である。

(2)本実施例による発電性能予測

燃料電極膜42及び酸素電極膜43をまず電極材料と電解質を混合して約5μm減圧後記する第1表のプラズマ溶射法でコーティングし、更に約100μm後記する第1表のアセチレン溶射でコーティングして、固体電解質膜/電極膜界面の状態が良好とした場合の発電性能(計算値)を第5図の曲線(ロ)に示す。

以上、固体電解質膜/電極膜界面の状態を良好にすることにより、発電性能は10倍以上にすることが期待できる。また、固体電解質膜を500μmより薄くすることにより、発電性能は更に向上することが期待できる。

なお、上記実施例では、VPS法、アセチレン

法、プラズマ溶射法により緻密層やポーラス層を形成する場合について述べたが、これに限らず、後記する第1表のスラリー法を用いてもよい。

第 1 表

施工方法	施 工 条 件
アセチレン溶射法	① 原料粉末粒径 : $5 \sim 90 \mu\text{m}$ ② 溶射距離 : $100 \sim 200 \text{mm}$ ③ ガス条件 : C_2H_2 (アセチレン)/ O_2 (酸素) ④ 1パス当りの膜厚 : $5 \sim 50 \mu\text{m}$
プラズマ溶射法 (APS法)	① 原料粉末粒径 : $5 \sim 90 \mu\text{m}$ ② 溶射距離 : $50 \sim 150 \text{mm}$ ③ ガス条件 : Ar (アルゴン)/ H_2 (水素) ④ 電圧/エネルギー : $400 \sim 800 \text{A} / 40 \sim 80 \text{kW}$ ⑤ 1パス当りの膜厚 : $5 \sim 50 \mu\text{m}$
減圧プラズマ 溶射法 (VPS法)	① 原料粉末粒径 : $5 \sim 40 \mu\text{m}$ ② 圧 力 : $50 \sim 500 \text{mbar}$ ③ 溶射距離 : $200 \sim 400 \text{mm}$ ④ ガス条件 : Ar / H_2 ⑤ 電圧/エネルギー : $400 \sim 800 \text{A} / 40 \sim 80 \text{kW}$ ⑥ 1パス当りの膜厚 : $1 \sim 20 \mu\text{m}$
スラリー法	① 原料粉末 : $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ ② 配 合 : 原料粉末、溶剤、分散剤、結合剤等 ③ 製作手順 : スラリー塗布、乾燥、脱脂、焼成、還元 ④ 焼成、還元条件 : 大気中 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成、還元雰囲気 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ で還元

〔発明の効果〕

以上詳述した如く本発明によれば、固体電解質膜／電極界面の三相共存面積を増大させることにより固体電解質膜電極の界面低抗を小さくし、もって最適なコーティング膜を得て発電性能を高めるとともに、コーティング施工時間を短縮し得る固体電解質燃料電池の製造方法を提供できる。

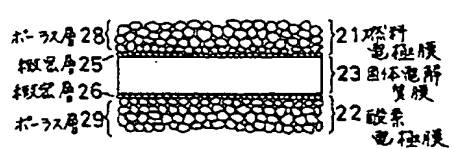
4. 図面の簡単な説明

第1図(A)は本発明の実施例1に係る固体電解質燃料電池(SOFC)の要部の断面図であり、同図(B)は同図(A)の部分拡大図、第2図(A)は本発明の実施例2に係るSOFCの要部の断面図であり、同図(B)は同図(A)の部分拡大図、第3図(A)は本発明の実施例3に係るSOFCの要部の断面図であり、同図(B)は同図(A)の部分拡大図、第4図は試作及び計算に使用したSOFCサンプルの説明図、第5図は従来及び本発明に係るSOFCの電圧と電流密度との関係を示す特性図、第6図(A)は従来例1に係る円筒型SOFCの斜視図、同図(B)は同図

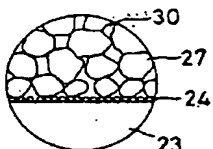
(A)の部分断面図、同図(C)は同図(B)の部分拡大図、第7図は従来例2に係る円筒型SOFCの斜視図、第8図は第7図のSOFCの動作原理の説明図、第9図(A)は一般的なSOFCの構造及び動作原理の説明図、同図(B)は同図(A)の部分拡大図である。

21…燃料電極膜、22…酸素電極膜、23…固体電解質膜、24…細粒、25、32…細粒、25、26…緻密層、27…粗粒、28、29…ポーラス層、30…空隙。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

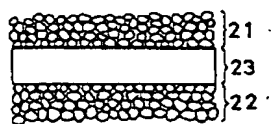


(A)

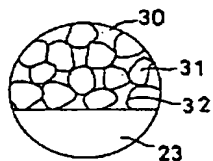


(B)

第 1 図

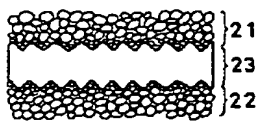


(A)

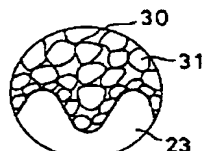


(B)

第 2 図

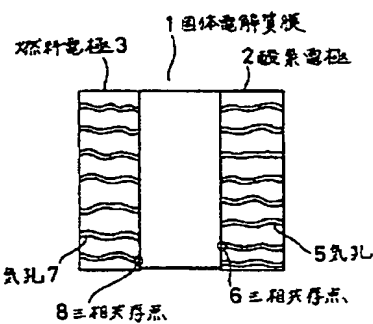
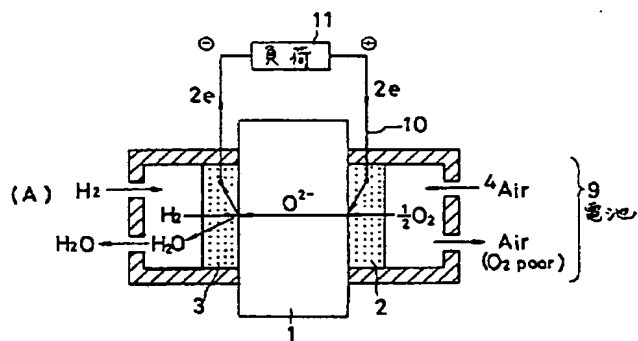


(A)

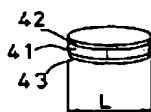


(B)

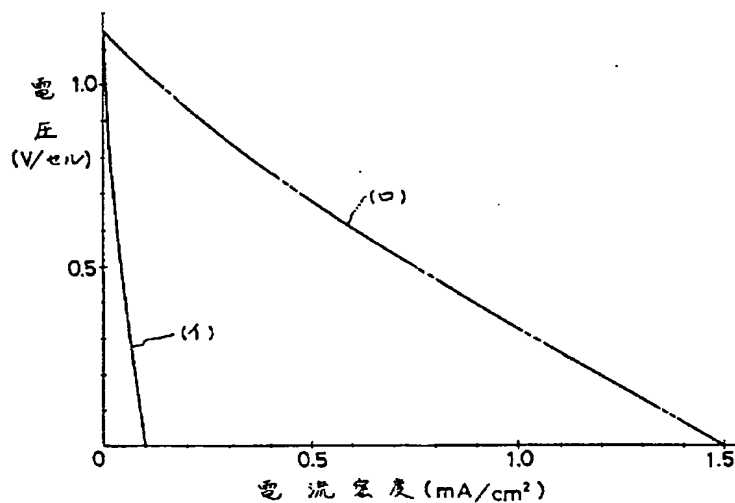
第 3 図



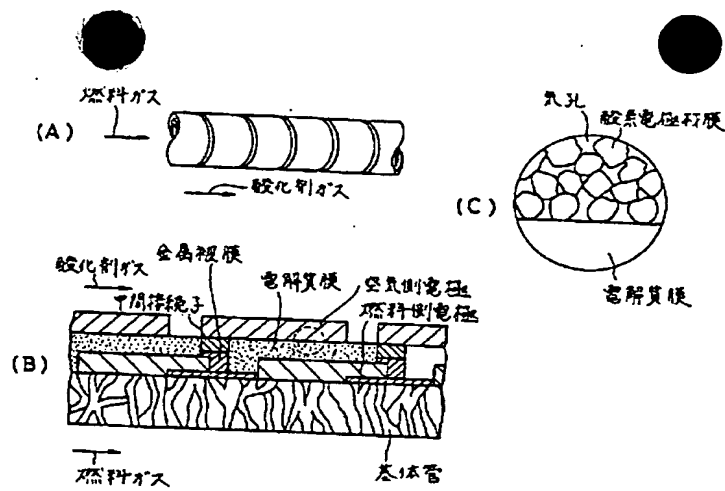
第 9 図



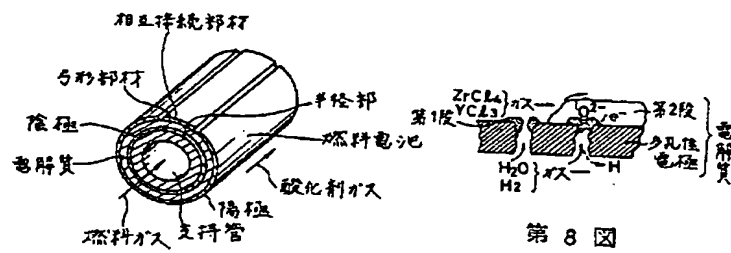
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

第 8 図

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-227362

(43)Date of publication of application : 11.09.1989

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 63-050909

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 04.03.1988

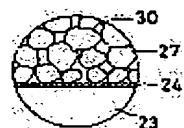
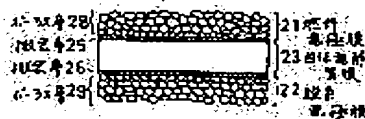
(72)Inventor : SAKAI HIROSHI
ISATO AKIHIRO
ISHIBASHI MASARU

(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease the interface resistance between an electrolyte film and electrode, to obtain an optimum coating film to heighten power generating performance, and to shorten installing time by increasing the three phase coexisting area of a solid electrolyte film/an electrode/pores in an electrode.

CONSTITUTION: Dense layers 25, 26 comprising fine particles 24 are formed on the sides in contact with a solid electrolyte film 23 of a fuel electrode film 21 and an oxygen electrode film 22 so as to have a thickness of 1-20 μ m by a plasma thermal spray process. Porous layers 28, 29 comprising coarse particles 24 are formed on the dense layers 25, 26 so as to have a thickness of 50-100 μ m by an acetylene thermal spray process. The three phase coexisting area of a solid electrolyte film 23/a fuel electrode 21/ pores 30 in the electrode 21 is increased, the interface resistance is decreased, and cell performance is increased. Since dense layers 25, 26 are formed on the sides in contact with the electrolyte film 23 of the electrode films 21, 22, gas permeability is increased and concentration overvoltage is decreased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office